

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01B 31/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97118398.8

[43]公开日 1999年5月5日

[11]公开号 CN 1215694A

[22]申请日 97.10.29 [21]申请号 97118398.8

[71]申请人 胡福昌

地址 310014 浙江省杭州市德胜新村 31 幢 402 室

[72]发明人 胡福昌

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 果核壳制造高性能活性炭的方法

[57]摘要

一种以果核壳为原料化学活化制造高性能不定形粒状活性炭的方法。

粒度不超过 30mm 的粗粒果核壳,以 50—85%浓度(重量)的磷酸溶液在 25—130℃温度下处理,使其润胀膨化,然后在 160—250℃下炭化,再在 400—600℃下活化,按常法回收磷酸,水洗、烘干、破碎筛选得成品。最高孔容达 1.6ml/g,最大表面积达 2500m²/g 且中孔占 40—60%。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、果核壳药品活化制造不定形粒状活性炭的方法(化学法),原料以化学药品溶液(活化剂)浸渍,然后在一定温度下炭化和活化,本发明的特征在于:粗粒原料以浓磷酸溶液在 $25-130^{\circ}\text{C}$ 温度下浸渍同时翻拌至原料颗粒充分润胀完全吸收磷酸溶液,物料呈松散状态,然后在 $160-250^{\circ}\text{C}$ 炭化,再在 $400-600^{\circ}\text{C}$ 活化。

2、按照权利要求1的方法,本发明的特征在于:原料的粒度为 $1-30\mu\text{m}$ 。

3、按照权利要求1的方法,本发明的特征在于:磷酸溶液的重量浓度为 $50-85\%$ 。

4、按照权利要求1的方法,本发明的特征在于:炭化和活化时间即全部物料达到规定温度后保持该温度的时间,炭化 $1-1$ 小时,活化 $0.5-2$ 小时。

说 明 书

果核壳制造高性能活性炭的方法

本发明是关于以果核壳为原料制造不定形粒状活性炭的方法，是一种高孔容，大表面积，中孔发达而原料消耗却很低的不定形粒状活性炭的制造方法。

现行生产果核壳活性炭的方法，通常是先将原料置炭化炉中在300—700℃温度下干馏炭化，然后将炭化料破碎筛选，再在活化炉中800—1000℃温度下通水蒸汽、燃烧气或两者混合气体进行活化，称之为气体活化法〔物理法〕。此法主要的缺点，一是产品以微孔为主、中孔欠发达，不太适应液相大分子吸附和溶剂回收，二是原料消耗很高，每吨活性炭需消耗果核壳十几吨，甚至高达二、三十吨，资源浪费严重。采用氯化锌、磷酸等化学药品活化的方法〔化学法〕，可以高得率地制造孔容积大，中孔发达的活性炭，但该方法历来只用于以木屑为原料制造粉状活性炭。此法要求活化药剂充分地渗透到原料的细胞组织之中，由于果核壳坚硬密实，常规的方法难以达到目的。鉴此，中国专利申请93120290提出了先将果核壳破碎至20—40目，然后以浓度为20—50%的磷酸溶液在温度60—100℃下浸渍，浮选的方法，实质上是把原料果核壳木屑化。该方案不足之处一是破碎果核壳效率低、动力消耗大，且产生相当多的细粉不能利用；该方案不足之处二是由于所用磷酸溶液浓度不高，即使完全浸透原料，料酸比也难以提高，不能制出高孔容、大表面积、中孔发达的产品，而且因为中等浓度磷酸溶液的强腐蚀性，在工业化实施时，工艺和设备上都会出现许多麻烦。该方案不足之处三是不能制造粒度大的活性炭产品。

成品的粒度必定小于原料的粒度，故该方案的产品最大粒度要小于20目(0.9mm)。

本发明的目的是提供制造高孔容、大表面积、中孔发达，而且粒度可以在宽范围内选择的果核壳不定形粒状活性炭的一种高得率，低成本且容易操作的方法。

本发明人经过深入研究发现，果核壳用高浓度磷酸溶液按一定比例拌和，然后在一定温度下处理，可以使原料润胀，膨化，达到活化剂均匀渗透的目的，进一步提高温度完成塑化过程和脱水炭化，从而解决了本发明的关键问题。炭化料再在400—600℃温度下活化，制出了符合本发明目的要求的高品质活性炭产品。

具体地说是把粒度不超过30毫米的气干果核壳(含水率应小于20%)和浓度50—85%(重量)的磷酸溶液按固液比1:0.6—1:5依次加入处理设备中，在25—150℃下搅拌处理，使酸液逐渐渗透至果核壳的细胞组织中，纤维素、半纤维素和木质素被溶化和降解，颗粒不断润胀、膨化、游离酸液被吸干。待粒子表面湿润感和粘滞性变得不明显，各颗粒之间呈松散状时，温度提高至160—250℃处理1—3hr，由于聚磷酸强烈的脱水作用和催化作用，物料先发生塑化反应进而被炭化。此炭化过程，显著影响产品的孔结构和吸附性能，要制成中孔发达的活性炭，此阶段是十分必要的。应根据原料情况掌握。较好的条件是温度180—220℃，时间1—2hr，并定时搅动物料以防粘结使炭化料呈良好的松散状态。活化温度控制在400—600℃(最佳450—500℃)，活化时间根据原料和原料量灵活掌握，一般料温达到规定温度后保持该温度0.5—2hr，(最佳40—60分钟)。通常活化温度高有利于提高产品的强度和密度，但过高的温度对中孔发展不利；活化时间过短过长

都会降低产品的强度和吸附性能，活化时间对产品的得率也有一定的影响。

活化料按常法回收磷酸、水洗、干燥、破碎和筛分，即可得到合乎要求的成品。

适用于上述制造方法的设备型式，可以因地制宜地采用现有的定形非定型设备，但最好专门设计搅动式浸料设备，搅动式炭化炉和移动床活化炉。

活化药品对设备材料的强烈腐蚀性是历来化学法生产活性炭的难点所在，本发明由于采用三阶段分别作业，较好地避免了既要抗腐蚀又要耐高温的矛盾，另一方面，高浓度磷酸的腐蚀性较小，在炭活化过程中缩聚成聚磷酸、焦磷酸、其腐蚀性更小，而且物料塑化后在设备表面形成一层保护膜具有良好的耐腐蚀性能，从而使炭活化设备材料的选择变得较为容易，可以相应地降低设备投资或延长使用寿命。

本发明有以下显著优点：

第一是产品性能好，高孔容(最大的达到 1.6 ml/g)，大表面积(最大的达到 $2500\text{ m}^2/\text{g}$)中孔发达(约为全孔容的 $40-60\%$)，因此十分适合液相大分子吸附和气相有机溶剂回收，在液相例如对工业柠檬酸料液的脱色性能比优质的物理法活化果壳不定形粒状炭要提高 $50-100\%$ 。在气相如对燃料汽油蒸汽的吸附容量是上述物理炭的 $1-2$ 倍，而且具有良好的低温脱附的性能。适合汽油车燃油蒸发控制装置中使用。

第二是原料消耗低，每吨活性炭约需果核壳 $2-3$ 吨，仅为物理法生产时料耗的 $10-30\%$ 。

第三是大部分果核壳不需经过破碎可直接使用，如酸枣核壳、

杏核壳、乌柏籽壳、核桃壳、苦楝籽壳等，椰子壳、橄榄核也只要粗碎至粒度不大于30 μ 就可以使用，从而简化了生产工序，显著地节约能源和原料消耗。

第四是产品的粒度可以在宽范围内选择和调控，特别有利于制造大颗粒的活性炭(最大粒径20 μ)。

第五是省却了分离原料和磷酸溶液的工序与设备，并简化了操作。

第六是由于采用高浓度磷酸和三阶段分别作业，降低了设备材料选择的难度。

以下用实例进一步说明

实例1

未经破碎的商品酸枣核壳300g(气干、含水率约13%，粒径约1—8 μ)，置于瓷皿中，加入85%浓度的磷酸溶液300ml，拌匀，室温下静置17hr，然后送入自动控温的电炉中，110℃下处理2hr，每0.5hr翻拌物料一次，接着在220℃炭化1.5hr，再在480℃活化40分钟，取出放冷，回收磷酸后水洗并调正pH—7，120℃干燥，得到类似原料外形的活性炭116g。经破碎得到8—16目不定形粒状活性炭80g。该品堆密度0.29/g，强度65%，碘吸附值1001mg/g，亚甲蓝脱色力13ml，蔗糖脱色力100%，四氯化碳吸附率100%，汽油蒸汽吸附率(52±2℃)52%，脱附残留率(30±2℃)12%。

实例2

未经破碎的商品杏核壳300g(气干、含水率约13%，粒径1—25 μ)，置于瓷皿中，加入85%浓度的磷酸溶液300ml，拌匀，室温下静置18hr，然后送入自动控温的电炉中，120℃处理3hr，每0.5hr翻拌物料一次，接着在220℃炭化1.5hr，480℃活化40分钟，取出

放冷，回收磷酸后水洗 并调正PH6—7，120℃烘干，得到类似原料外形的活性炭102g，经破碎得8—16目不定形粒状活性炭70g。该品堆密度0.32g/ml，强度72%，碘吸附值950mg/g，亚甲基蓝脱色力12ml，8蔗糖脱色力>100%，四氯化碳吸附率120%、醋酸吸附(24—48目)720mg/g、#90汽油蒸汽吸附率(52±2℃)49%，脱附残留率(30±2℃)13%。

实例3

乌柏籽壳300g(含水率约11%、粒径2—7mm)，置于瓷皿中，加回收浓磷酸(浓度约85%)300ml，拌匀，送入自动控温的电炉中，110℃处理3hr，每0.5hr翻拌物料一次，接着在200℃炭化2hr，480℃活化40分钟，取出放冷，回收磷酸后水洗并调正PH6—7，120℃烘干，得到类似原料外形的活性炭140g，破碎后得24—48目不定形粒状活性炭108g，该品堆密度0.36g/ml，强度90%，碘吸附值980mg/g、亚甲基蓝脱色力12.5ml，四氯化碳吸附率115%，醋酸吸附(24—48目)660mg/g，#90汽油蒸汽吸附率(52±2℃)48%，脱附残留率14%。

实例4

核桃壳120g(气干、含水约14%粒径约5—15mm)，置于瓷皿中，加入85%浓度的磷酸溶液100ml，拌匀，送入自动控温的电炉中，120℃处理3hr，每0.5hr翻拌物料一次，500℃活化40分钟，取出放冷，回收磷酸后水洗并调正PH6—7，120℃烘干，得类似原料外形的活性炭48g，破碎后得8—16目不定形粒状活性炭32g。该品堆密度0.28g/ml，碘吸附值900mg/g，亚甲基蓝脱色力11ml、#90汽油蒸汽吸附率(25±2℃)40%，脱附残留率(25±2℃)11.5%。